

1 / 1 WPAT - ©Thomson Derwent

**Accession Nbr :**

1985-116504 [20]

**Sec. Acc. CPI :**

C1985-050433

**Title :**

Di-and polyethylene poly:amine prodn. from ethanolamine - by two stage amination, using excess ammonia in the first step

**Derwent Classes :**

E16

**Patent Assignee :**

(VELW) VEB LEUNA-WERKE ULBRICHT W

**Inventor(s) :**

BARTOSCH I; DECKERT H; HAACK H; VOIGT D


**Nbr of Patents :**

1

**Nbr of Countries :**

1

**Patent Number :**

 DD-217507 A 19850116 DW1985-20 10p \*

AP: 1983DD-0254270 19830826

**Priority Details :**

1983DD-0254270 19830826

**IPC s :**

C07C-085/06 C07C-087/14

**Abstract :**

DD-217507 A

Prodn. of di- and poly-ethylene polyamines (I) comprises aminating monoethanolamine (II) at elevated temp. and pressure in presence of H<sub>2</sub> over a hydrogenation catalyst.

The process is carried out in 2 stages; the first in presence of excess NH<sub>3</sub> and then the primary amination prod. reacted in a second stage after removing the excess of NH<sub>3</sub>.

ADVANTAGE - This method does not require isolation of pure ethylene diamine (Ia) and the proportions of useful prods. ((Ia); diethylene triamine (Ib); triethylene tetramine (Ic); piperazine (Id) and N-(2-aminoethyl)piperazine (Ie)) can be varied over a wide range.

Reaction conditions are mild so a water-clear prod. is obt'd., almost free of coloured and high mol. wt. impurities. (0/0)

**Manual Codes :**

CPI: E07-D11 E10-B01E N01-C02 N02-B01 N02-C N02-D01

**Update Basic :**

1985-20



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 217 507 A1

4(51) C 07 C 87/14  
C 07 C 87/20  
C 07 C 85/06

## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C.07 C / 254 270 4

(22) 26.08.83

(44) 16.01.85

(71) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, 4220 Leuna 3, DD

(72) Voigt, Dietrich, Dr. Dipl.-Chem.; Bartosch, Imrich, Dipl.-Ing.; Haack, Horst, Dr. Dipl.-Chem.; Deckert, Hans-Christoph, DD

## (54) Verfahren zur Herstellung von Di- und Polyethylenpolyaminen

(57) Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Di- und Polyethylenpolyaminen beschrieben, bei dem es durch eine 2stufige Umsetzung von Monoethanolamin an einem Hydrierkatalysator in Gegenwart von Wasserstoff möglich ist, das Verhältnis zwischen den wichtigsten Reaktionsprodukten, wie Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Piperazin und N- $\beta$ -Aminoethylpiperazin in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen breit zu variieren. Die erste Stufe der Aminierung des Monoethanolamins wird dabei in Gegenwart eines Überschusses von Ammoniak ausgeführt, in die sich daran anschließende zweite Stufe wird ein weitestgehend von Ammoniak befreites Aminierungsprodukt der ersten Stufe eingesetzt. Unter milden Reaktionsbedingungen wird so ein wasserklares Reaktionsprodukt erhalten, das praktisch frei von Verfärbungen und höhermolekularen Kondensationsprodukten ist.

VEB Leuna-Werke  
"Walter Ulbricht"

Leuna, den

LP 8322

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Di- und Polyethylenpolyaminen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Di- und Polyethylenpolyaminen, insbesondere von Diethylentriamin, durch Aminierung von Monoethanolamin an einem Hydrierkatalysator.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Herstellung von Ethylendiamin aus Monoethanolamin durch Umsetzung mit Ammoniak ist bekannt. Bei dieser Aminierung entstehen, insbesondere wenn eine hohe Selektivität der Ethylendiaminbildung angestrebt wird, nur geringe Mengen Diethylentriamin und höhere Polyethylenpolyamine (P. M. Kohn, Chem. Engng. 85 (1978/7), 90 und Ch. M. Barnes u. a., Ind. Engng. Chem. Prod. Res. Dev. 20 (1981/2), 399 - 407).

Es wurde deshalb bereits versucht, höhere Polyethylenpolyamine, einschließlich Dithylentriamin, durch die direkte Umsetzung von Monoethanolamin mit Ethylendiamin zu erhalten. So ist in der US-PS 3 714 259 ein Verfahren beschrieben, bei dem Ethylendiamin mit Monoethanolamin an einem Nickel/Kupfer/Chromoxid-Katalysator in Gegenwart von Wasserstoff und Wasser zu einem Gemisch von cyclischen und linearen Polyaminen umgesetzt wird. Die bei diesen Verfahren für eine hohe Dithylentriamin-Selektivität möglichen Temperaturen von ca. 425 K gestatten selbst bei langen Reaktionszeiten nur einen geringen Umsatz.

Weiterhin ist es bekannt, Ethylendiamin mit Monoethanolamin an  $\text{BPO}_4$  und anderen Phosphorverbindungen (US-PS 4 036 881) sowie an Kationenaustauschern (DE-OS 3 127 105) umzusetzen. Dabei ist ein Überschuß von Ethylendiamin erforderlich und für Umsätze von ca. 50 % sind Temperaturen von mindestens 575 K notwendig. Es entsteht ein komplexes Reaktionsgemisch, dessen durch GC ermittelte Zusammensetzung ohne Angabe der bei solchen Reaktionstemperaturen üblichen Bildung von hochmolekularen Produkten keine Beurteilung der Selektivität zuläßt.

In den Patentschriften US-PS 4 316 840 und US-PS 4 316 841 wird die Umsetzung von Ethylendiamin zu höheren Polyaminen beschrieben, die allerdings überwiegend cyclisch (Piperazin, N-ß-Aminoethylpiperazin) sind, und die Reaktion erfordert als Katalysatoren entweder Berylliumsalze oder frisch gefälltes  $\text{BPO}_4$  und ebenfalls Temperaturen oberhalb 575 K. Eine ökonomische Nutzung dieser Verfahren ist durch die Produktpalette und die Reaktionsbedingungen ausgeschlossen.

Alle bisher bekannt gewordenen Verfahren zur Herstellung von höheren Polyethylenpolyaminen erfordern reines Ethylendiamin, meist im Überschuß, neben Monoethanolamin als Ausgangsprodukt. Die Umsetzung liefert in allen Fällen ein Reaktionsgemisch, das in seiner qualitativen Zusammensetzung dem bei der Aminierung von Monoethanolamin mit Ammoniak entspricht. Darüber

hinaus führen die überwiegend angewendeten hohen Reaktionstemperaturen zu einer erheblichen thermischen Zersetzung der Amine und Hydroxyamine, so daß bleibend verfärbte Reaktionsprodukte mit einem hohen Anteil an nicht definierten und polymeren Substanzen gebildet werden.

#### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein ökonomisches Verfahren zur Herstellung von bevorzugt höheren Polyethylenpolyaminen auf der Basis von Monoethanolamin ohne Einsatz von Ethylendiamin als Reinsubstanz zu entwickeln, dessen Reaktionsprodukt auf bekannte Weise ohne zusätzliche Maßnahmen für die Entfärbung der Amine aufgearbeitet werden kann.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Es bestand somit die Aufgabe, die Umsetzung von Monoethanolamin bei der Aminierung so zu führen, daß nicht nur mit hoher Selektivität Ethylendiamin, sondern auch durch Folgereaktionen aus Monoethanolamin und den primären Reaktionsprodukten, höhere, bevorzugt lineare Polyethylenpolyamine gebildet werden.

Diese Aufgabe wurde durch ein Verfahren zur Herstellung von Di- und Polyethylenpolyaminen durch Aminierung von Monoethanolamin bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur an einem Hydrierkatalysator in Gegenwart von Wasserstoff erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß in einem ersten Reaktionsschritt das Monoethanolamin mit überschüssigen Ammoniak und dann in einem zweiten Reaktionsschritt das primäre Aminierungsprodukt aus dem ersten Reaktionsschritt nach Abtrennung des überschüssigen Ammoniaks zu einem sekundären Aminierungsprodukt umgesetzt wird.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden bei dem ersten Reaktionsschritt der Aminierung 30 bis 60 %, vorzugsweise 45 bis 55 % des Monoethanolamins in Gegenwart von überschüssigen Ammoniak umgesetzt, und nach dem zweiten Reaktionsschritt beträgt der Monoethanolaminsatz 50 bis 80 %, vorzugsweise 55 bis 70 %, durch Reaktion des Monoethanolamins mit in dem Reaktionsgemisch enthaltenen Aminen, also Reaktionsprodukten der ersten Aminierungsstufe.

Das Verhältnis zwischen Ethylendiamin und Monoethanolamin soll nach der ersten Reaktionsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens 0,3 bis 1,0, vorzugsweise 0,4 bis 0,8 (Mol) betragen, und es wird durch die Umsetzung von Monoethanolamin mit überschüssigen Ammoniak an einem Hydrierkatalysator in Gegenwart von Wasserstoff bei den oben genannten Umsatz eingestellt.

Um eine ausreichende Selektivität der Aminierung von Monoethanolamin nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in der ersten und zweiten Reaktionsstufe zu erhalten, wird die Reaktionstemperatur für die zweite Reaktionsstufe um bis zu 20 K niedriger gewählt als für die erste Reaktionsstufe, also beispielsweise 455 K für die erste und 445 K für die zweite Reaktionsstufe.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist zwischen der ersten und zweiten Reaktionsstufe der Ammoniakgehalt des primären Aminierungsproduktes auf 0 bis 5, vorzugsweise 0 bis 2 Ma.-% zu vermindern. Zur Realisierung dieser Maßnahme wird das aus dem Reaktionsrohr der ersten Reaktionsstufe austretende primäre Aminierungsprodukt in einem Abscheider bei Synthesedruck in eine Gas- und Flüssigphase zerlegt, die Flüssigphase auf 2 MPa entspannt und in einem Wärmetauscher auf 430 bis 470 K, vorzugsweise 440 bis 480 K aufgeheizt und dann erneut in einem Abscheider in eine Gas- und Flüssigphase zerlegt. Das so aus dem zweiten Abscheider erhaltene flüssige Aminierungsprodukt wird direkt in die zweite Stufe der Aminierung eingesetzt.

Anstelle dieses einfachen Strippens kann auch auf bekannte Weise eine Druckdestillation für die Ammoniakabtrennung aus dem primären Aminierungsprodukt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren vorgesehen werden. Die Anwendung von Druck beim Austreiben des Ammoniaks aus dem primären Aminierungsprodukt ist zweckmäßig, um das Ammoniak mit Kühlwasser kondensieren zu können. Das Ammoniak aus den in den beiden Abscheidern anfallenden Gasphasen wird kondensiert und in die erste Reaktionsstufe zurückgeführt, die nicht kondensierten Anteile als Abgas entspannt. Geringe, mit dem Ammoniak mitgeführte Anteile Wasser und eventuell auch Ethylendiamin stören den ersten Reaktionsschritt nicht, zumal es üblich ist, die Umsetzung von Monoethanolamin mit Ammoniak zu Ethylendiamin in Gegenwart von Wasser durchzuführen.

Als Aminierungskatalysatoren für den ersten und zweiten Reaktionsschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens können alle die Umsetzung zwischen Monoethanolamin und Ammoniak bzw. Aminen bewirkende Katalysatoren, vorzugsweise solche die Elemente Kobalt, Nickel und Kupfer enthaltende Trägerkatalysatoren auf Aluminiumoxid, verwendet werden.

Der mögliche Druckbereich für das erfindungsgemäße Verfahren liegt zwischen 5 und 30 MPa, vorzugsweise zwischen 12 und 20 MPa.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt kontinuierlich in der Rieselfphase ausgeführt.

Aus der zweistufigen Aminierung des erfindungsgemäßen Verfahrens resultiert ein wasserklares Reaktionsprodukt, das keine merklichen Mengen höher kondensierte Substanzen enthält (Verdampfungsrückstand  $\leq 1,5$  Ma.-% bei 475 K und 130 Pa). Das Aminierungsprodukt wird auf bekannte Weise destillativ aufgearbeitet.

### Ausführungsbeispiele

Die Aminierungsreaktion wurde sowohl für die erste als auch die zweite Reaktionsstufe in je einem senkrecht angeordneten Hochdruckreaktionsrohr ( $\varnothing$  28 mm, Länge 1500 mm) durchgeführt. In das erste Reaktionsrohr wurden die Reaktionspartner Monoethanolamin und Ammoniak und bei Bedarf auch Wasser über Kolbendosierpumpen gefördert und der Wasserstoff über eine Meßblende zur Mengenkontrolle zugegeben. Die einzelnen Produktströme wurden vor einem als Vorheizer dienenden Wärmeaustauscher vereinigt und gelangten aus dem Vorheizer mit der gewünschten Reaktionstemperatur auf kürzesten Wege in den Reaktor, wo sie von oben über die Katalysatorstränge (Katalysator mit 20 Ma.-% CoO, 5 Ma.-% NiO und 4 Ma.-% CuO auf  $Al_2O_3$ ) herabrieselten. Nach Passieren des ersten Reaktionsrohres wurde das primäre Aminierungsprodukt in einem Hochdruckabscheider in eine Gas- und Flüssigphase getrennt, die Flüssigphase auf 2 MPa entspannt und dann in einem zweiten Wärmetauscher (W-2) aufgeheizt und das dabei gebildete Flüssigkeits/Dampf-Gemisch einen weiteren Abscheider zugeführt. Die Gasphasen der beiden Abscheider werden auf  $\leq 300$  K und das bei 2 MPa flüssige Ammoniak in die Pumpenvorlage der Ammoniak einspritzpumpe zurückgeführt, die im wesentlichen aus Wasserstoff bestehenden unkonensierbaren Anteile werden als Abgas entspannt.

Das in dem zweiten Abscheider anfallende Flüssigprodukt wurde über eine Kolbendosierpumpe zum Kopf des zweiten Reaktionsrohres gefördert und an demselben Aminierungskatalysator wie bei der ersten Reaktionsstufe nach Passieren eines Vorheizers und der Zugabe von Wasserstoff in der Rieselphase umgesetzt. Das nach dem Passieren des zweiten Reaktors anfallende Reaktionsgemisch wird in einem Abscheider in Gas- und Flüssigphase getrennt, beide entspannt und die Flüssigphase zur destillativen Aufarbeitung und Isolierung der gewünschten Amine weitergeleitet.



Die Temperaturkontrolle der Aminierungsreaktion in der ersten und zweiten Stufe erfolgte durch 3 in den Hochdruckreaktionsrohren zentral angeordnete und gleichmäßig über die Länge verteilte Thermoelemente (Thermoelementhülse  $\varnothing$  4 mm). Weiterhin wurde die Temperatur am Ausgang der Vorheizer gemessen, deren Sollwert mit der Reaktionstemperatur übereinstimmte.

Die Bedingungen und Ergebnisse der einzelnen Ausführungsbeispiele enthält die Tabelle 1.

Tabelle 1

Beispiel	1	2	3	4	5
<b>1. Reaktionsstufe</b>					
<b>Reaktionsbedingungen</b>					
Temperatur K	455	458	458	458	464
Druck MPa	14	20	20	20	20
Belastung v/vh	0,76	0,85	0,85	0,85	1,12
<b>Einsatzproduktverh. (Mol)</b>					
NH <sub>3</sub> /MEA	5,3	7,2	7,2	7,2	7,4
H <sub>2</sub> O/MEA	0,19	0,18	0,18	0,18	-
H <sub>2</sub> /MEA	0,15	0,12	0,12	0,12	0,25
<b>Ergebnis</b>					
MEA-Umsatz %	53,3	48,5	48,5	48,5	60,6
EDA/MEA-Verh. (Mol)	0,50	0,65	0,65	0,65	0,95
NH <sub>3</sub> -Gehalt Ma.-%	4,8	3,8	2,1	2,1	0,4
bei Temp. W-2 K	435	448	453	453	464

Beispiel		1	2	3	4	5
<b>2. Reaktionsstufe</b>						
<b>Reaktionsbedingungen</b>						
Temperatur	K	445	454	452	445	453
Druck	MPa	14	14	14	14	14
Belastung	(EDA+MEA) v/vh	0,41	0,59	0,75	0,41	0,33
Verh. H <sub>2</sub> /((EDA+MEA) (Mol)		0,32	0,19	0,13	0,27	0,44
<b>Ergebnis</b>						
Umsatz %	MEA	37,0	77,3	35,6	41,1	57,6
	EDA	18,4	51,5	27,7	20,7	51,6
	gesamt	32,4	72,4	33,7	37,2	56,1
	1. + 2. Stufe	63,4	80,8	62,3	60,4	75,2
<b>Selektivität Gesamtprozeß<sup>x)</sup></b>						
Mol-%	EDA	26,0	14,4	22,8	28,1	15,9
	DETA	19,7	12,0	19,8	19,4	16,4
	TETA	7,9	19,2	6,7	8,9	9,5
	DEDA	20,3	25,6	22,8	18,4	28,4
	AEP	5,6	14,9	9,2	5,9	10,7
	HEEDA	18,4	7,8	16,2	17,9	15,9
<b>Verdampfungsrückstand<sup>xx)</sup></b>						
Ma.-%		0,88	0,83	0,71	0,54	0,71

x). bezogen auf umgesetztes Monoethanolamin

xx) bei 475 K und 130 Pa

Abkürzungen bedeuten:

MEA	Monoethanolamin
EDA	Ethylendiamin
DETA	Diethylentriamin
TETA	Triethylentetramin
DEDA	Piperazin, Diethylendiamin
AEP	N-ß-Aminoethylpiperazin
HEEDA	Hydroxyethylethylendiamin

# Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Di- und Polyethylenpolyaminen durch Aminierung von Monoethanolamin bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur an einem Hydrierkatalysator in Gegenwart von Wasserstoff, gekennzeichnet dadurch, daß in einem ersten Reaktionsschritt das Monoethanolamin mit überschüssigem Ammoniak und dann in einem zweiten Reaktionsschritt das primäre Aminierungsprodukt aus dem ersten Reaktionsschritt nach Abtrennung des überschüssigen Ammoniaks zu einem sekundären Aminierungsprodukt umgesetzt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die erste Stufe der Aminierung bis zu einem Monoethanolaminumsatz von 30 bis 60, vorzugsweise 45 bis 55 %, und die zweite Stufe bis zu einem Gesamtmonoethanolaminumsatz von 50 bis 80 %, vorzugsweise 55 bis 70 %, geführt wird.
3. Verfahren nach Punkt 1 bis 2, gekennzeichnet dadurch, daß die zweite Stufe der Aminierung bei bis zu 20 K als Reaktionstemperatur niedriger ausgeführt wird als die erste Stufe.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß das Aminierungsprodukt der ersten Stufe vor der Umsetzung in der zweiten Stufe vom überschüssigen Ammoniak bis zu einem Gehalt von  $\leq 5$ , vorzugsweise  $\leq 2$  Ma.-% befreit wird.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**